

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 janvier 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/006148 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : B01J 2/04,
13/04

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02480

(22) Date de dépôt international : 12 juillet 2002 (12.07.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01 09391 12 juillet 2001 (12.07.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne-billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : TAISNE,
Laurent [FR/FR]; 84, rue Le Pic, F-75018 Paris (FR).
HECAEN, Jean-Pierre [FR/FR]; Appartement 94, 38, av-
enue Louis Bordès, F-93240 Stains (FR).

(74) Mandataire : WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Ser-
vices, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la
Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: GRANULES OBTAINED BY DRYING A MIXTURE COMPRISING A POLYMER AND A CONTROL AGENT

(54) Titre : GRANULES OBTENUS PAR SECHAGE D'UN MELANGE COMPRENANT UN POLYMER ET UN AGENT DE
CONTROLE

(57) Abstract: The invention concerns granules obtainable by drying an emulsion comprising at least an active substance; optionally a surfactant selected among non-ionic polyalkoxylated surfactants, or among anionic surfactants; at least a water-soluble or water-dispersible compound, selected among: (i) polymers obtained by polymerisation of at least an ethylenically unsaturated acid monomer and at least an ethylenically unsaturated hydrocarbon monomer; (ii) natural or synthetic polypeptides, optionally comprising at least a hydrophobic graft; (iii) highly depolymerized polysaccharides optionally comprising at least a hydrocarbon hydrophobic graft; at least a control agent selected among: complexing agents including at least one element of columns IIA, IVA, VA, VIII, IB, IIIB; cationic polymers. The inventive granules provide the advantage of enabling, once they are applied, gradual controlled or elicited release.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet des granulés susceptibles d'être obtenus par séchage d'une émulsion comprenant : au moins une matière active; éventuellement au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs polyalkoxylés non ioniques, ou parmi les tensioactifs anioniques; au moins un composé hydrosoluble ou hydrodispersable, choisi parmi les polymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère acide portant au moins une insaturation éthylénique et d'au moins un monomère hydrocarboné portant au moins une insaturation éthylénique; les polypeptides d'origine naturelle ou synthétique, comportant éventuellement au moins un greffon hydrophobe; les polysaccharides fortement dépolymérisés comportant éventuellement au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné; au moins un agent de contrôle choisi parmi : -les complexants comprenant au moins un élément des colonnes IIA, IVA, VA, VIII, IB, et IIIB; les polymères cationiques. Les granulés selon l'invention présentent l'avantage de permettre, une fois les granulés appliqués, une libération contrôlée progressive ou déclenchée.

WO 03/006148 A1

GRANULES OBTENUS PAR SECHAGE D'UN MELANGE COMPRENANT UN POLYMER ET UN AGENT DE CONTROLE

La présente invention a pour objet des granulés susceptibles d'être obtenus par séchage d'un mélange, notamment d'une émulsion, comprenant entre autres un agent de contrôle.

Dans beaucoup de domaines, on souhaite pouvoir disposer de formulations solides comprenant de fortes teneurs en matières actives et susceptibles de les libérer de manière contrôlée, que ce soit sous la forme d'une libération progressive dans le temps et/ou que ce soit sous la forme d'une libération déclenchée par l'apparition d'un phénomène précis. Mais on rencontre certaines difficultés lorsque les matières actives que l'on veut incorporer se trouvent sous la forme d'un liquide hydrophobe ou sous une forme pâteuse à température ambiante. Il existe des méthodes permettant d'obtenir de telles formulations solides, par exemple par séchage d'émulsions comprenant, outre la matière active, un tensioactif et un composé permettant d'obtenir une matrice solide après élimination de la phase aqueuse de l'émulsion. S'il est clair que de telles méthodes ont constitué une avancée technique, on ne dispose toujours pas de formulations, notamment concentrées, permettant de libérer progressivement dans le temps et/ou de déclencher la libération de ladite matière active.

La présente invention a pour objet de proposer des granulés permettant d'obtenir avec une même composition, d'une part des concentrations importantes en matière(s) active(s) dans des formulations solides, et d'autre part, une libération étalée dans le temps et/ou déclenchée de ladite matière active, une fois la formulation appliquée.

La présente invention a donc pour objet des granulés susceptibles d'être obtenus par séchage d'un mélange comprenant :

- au moins une matière active,
- éventuellement au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs polyalcoylés non ioniques, les tensioactifs anioniques, ou leurs mélanges,
- au moins un composé hydrosoluble ou hydrodispersable, choisi parmi
 - (i) les polymères obtenus par polymérisation :
 - d'au moins un monomère acide choisi parmi les acides monocarboxyliques ou polycarboxyliques, ou anhydrides carboxyliques ; aliphatiques, cycliques ou aromatiques ; linéaires ou ramifiés ; portant au moins une insaturation éthylénique ; lesdits monomères étant utilisés sous forme acide ou sous forme de sel, ou sous la forme de macromonomères ; et
 - d'au moins un monomère hydrocarboné portant au moins une insaturation éthylénique, sous forme d'un monomère ou d'un macromonomère ;

(ii) les polypeptides d'origine naturelle ou synthétique, comportant éventuellement au moins un greffon hydrophobe, comprenant 4 à 30 atomes de carbone, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou une fonction hydroxyle ;

(iii) les polysaccharides fortement dépolymérisés comportant éventuellement au moins un greffon hydrophobe, comprenant 4 à 30 atomes de carbone, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou une fonction hydroxyle.

Selon une caractéristique de l'invention, l'émulsion comprend au moins un agent de contrôle choisi parmi :

- les complexants comprenant au moins l'un des éléments des colonnes IIA, IVA, VA, VIII, IB, et IIIB ;
- les polymères cationiques.

La présente invention a de même pour objet l'utilisation de tels granulés en tant qu'additifs dans des formulations utilisables dans les domaines de l'alimentaire, de la cosmétique, pharmaceutique, de la détergence, des peintures, du papier, de l'agrochimie, du travail ou de la déformation des métaux.

Les granulés selon l'invention présentent l'avantage, lorsqu'ils sont mis en œuvre, de diminuer, voire d'éliminer, les risques de surdosage momentané des substances actives libérées dans le milieu. Ainsi, les problèmes de toxicité, d'écotoxicité sont considérablement amoindris.

Les granulés selon l'invention permettent aussi d'augmenter l'efficacité d'une formulation, du fait de la libération contrôlée, progressive ou déclenchée de la matière active. Par conséquent, la concentration en actif dans le milieu à traiter n'est plus nulle ou peut être adaptée en fonction des besoins.

Enfin, l'emploi de granulés selon l'invention ou de formulations les comprenant devrait être plus aisé car l'utilisateur pourrait en espacer les applications.

Mais d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et de l'exemple qui vont suivre.

Les granulés selon l'invention sont obtenus à partir d'un mélange qui peut être sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une émulsion directe huile dans eau, selon que les éléments constitutifs sont miscibles ou non en phase aqueuse.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, les granulés comprennent au moins une matière active.

Celle-ci est plus particulièrement choisie parmi les matières actives se trouvant sous la forme de liquide hydrophobe ou parmi les tensioactifs non ioniques et/ou anioniques, ou leurs mélanges.

3

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, les matières actives mises en œuvre se présentent à température ambiante, sous la forme d'un liquide non miscible ou très faiblement miscible dans l'eau, ou sous une forme solubilisée dans un solvant organique, l'ensemble étant non miscible ou très faiblement miscible dans l'eau.

- 5 Par faiblement miscible, on entend des matières actives dont la solubilité dans l'eau ne dépasse pas 10 % en poids entre 20 et 30°C.

Il est à noter que la présente invention peut tout aussi bien s'appliquer à la mise en forme de matières actives dont le point de fusion est inférieur ou égal à 100°C, plus particulièrement inférieur ou égal à 80°C, et notamment compris entre 20 et 80°C. En
10 conséquence le terme liquide hydrophobe concernera aussi de telles matières actives.

Par la suite, dans l'exposé, on entendra par matière active, soit la matière active pure, soit la matière active solubilisée dans un solvant.

Les matières actives qui peuvent être mises en œuvre dans les granulés selon l'invention peuvent appartenir à des domaines très divers, comme ceux de l'alimentaire, la détergence, la cosmétique, l'industrie pharmaceutique, des peintures, du papier, de
15 l'agrochimie, du travail ou de la déformation des métaux, etc.

A titre d'exemples de matières actives dans le domaine de l'alimentaire, on peut citer les mono-, di- et triglycérides, les huiles essentielles, les arômes, les colorants, les vitamines lipophiles.

20 A titre d'exemples de matières actives utilisables dans le domaine de la cosmétique on peut citer les huiles silicones appartenant notamment à la famille des diméthicones ; les vitamines lipophiles, comme la vitamine A et ses dérivés, la vitamine B2, l'acide pantothénique, la vitamine D et la vitamine E ; les mono-, di- et triglycérides ; les parfums ; les bactéricides ; les agents absorbants d'UV, comme les dérivés aminobenzoate de type PABA et PARA, les salicylates, les cinnamates, les
25 anthranilates, les dibenzoylméthanés, les dérivés du camphre et leurs mélanges.

Les agents anti-vieillessement peuvent de même être utilisés. A titre d'exemples de tels agents on peut citer notamment citer les rétinoïdes, les acides α - et β - hydroxy, leurs sels et leurs esters, les vitamines liposolubles, le palmitate d'ascorbyle, les
30 céramides, les pseudo-céramides, les phospholipides, les acides gras, les alcools gras, le cholestérol, les stérols et leurs mélanges. Comme acides gras et alcools préférés, on peut plus particulièrement citer ceux possédant des chaînes alkyles, linéaires ou ramifiées contenant de 12 à 20 atomes de carbone. Il peut notamment s'agir d'acide linoléique.

35 On peut de même mettre en œuvre des agents anti-cellulite, tels que notamment l'isobutylméthylxanthine et la théophylline ; ainsi que des agents anti-acné, comme par exemple le résorcinol, l'acétate de résorcinol, le peroxyde de benzoyle et de nombreux composés naturels.

Les arômes, parfums, huiles essentielles, essences, peuvent aussi être utilisés en tant que matière active hydrophobe. A titre d'exemple, on peut citer les huiles et/ou essences de menthe, de menthe verte, de menthe poivrée, de menthol, de vanille, de cannelle, de laurier, d'anis, d'eucalyptus, de thym, de sauge, de feuille de cèdre, de noix
5 de muscade, de citrus (citron, citron vert, pamplemousse, orange), de fruits (pomme, poire, pêche, cerise, prune, fraise, framboise, abricot, ananas, raisin, etc.), seules ou en mélanges.

Les agents anti-microbiens peuvent être choisis parmi le thymol, le menthol, le triclosan, le 4-hexylrésorcinol, le phénol, l'eucalyptol, l'acide benzoïque, le peroxyde
10 benzoïque, le parabène de butyle, et leurs mélanges.

A titre d'exemples de matières actives convenables à l'invention et utilisables dans le domaine des peintures, on peut citer les résines alkydes, les résines époxy, les isocyanates bloqués ou non.

Dans le domaine du papier, on peut citer entre autres les résines de collage et d'hydrofugation telles que le dimère d'alkylcétène (AKD) ou l'anhydride alcényle succinique (ASA).
15

Dans le domaine de l'agrochimie, diverses matières actives phytosanitaires peuvent être mises en œuvre.

A titre d'exemples de matières actives solubles ou solubilisées dans la phase organique, et utilisables dans le domaine des formulations phytosanitaires, on peut citer
20 par exemple les matières actives choisies parmi la famille des α -cyano-phénoxybenzyl carboxylates ou des α -cyano-halogénophénoxy-carboxylates, la famille des N-méthylcarbonates comprenant des substituants aromatiques, les matières actives telles que Azinphos-methyl, Benfluralin, Bifenthrin, Chlorphoxim, Chlorpyrifos, Fluchloralin,
25 Fluroxypyr, Dichlorvos, Malathion, Molinate, Parathion, Permethrin, Profenofos, Propiconazole, Prothiofos, Pyrifénos, Butachlor, Metolachlor, Chlorimephos, Diazinon, Fluazifop-P-butyl, Heptopargil, Mecarbam, Propargite, Prosulfocarb, Bromophos-ethyl, Carbophenothion, Cyhalothrin, Imazameth, Imazamethabenz, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, ou leurs mélanges.

On peut de même citer en tant que matières actives convenables dans le domaine des formulations phytosanitaires, les huiles végétales, minérales, les huiles silicones, les anti-mousses silicones, etc.
30

Dans le domaine de la détergence, on peut mentionner en tant que matière active possible, les silicones aminées en tant qu'agent adoucissant, les anti-mousses silicones,
35 les agents anti-microbiens, les parfums, huiles et essences, etc. A ce titre, on pourra se référer à la liste des composés de ce type, indiqués dans le cadre de matières actives pour le domaine de la cosmétique.

Parmi les matières actives hydrophobes convenables, on peut aussi mentionner :

5

- les huiles/grasses/cires organiques d'origine animale ou d'origine végétale ;
- les huiles/cires minérales ;
- les produits issus de l'alcoolyse des huiles précitées ;
- les mono-, di- et tri- glycérides ;
- 5 - les acides gras, saturé ou non, comprenant 10 à 40 atomes de carbone ; les esters de tels acides et d'alcool comprenant 1 à 6 atomes de carbone ;
- les monoalcools, saturés ou non, comprenant 8 à 40 atomes de carbone ;

ces composés étant utilisés seuls ou en mélange.

10 Comme huiles / grasses / cires organiques d'origine animale, on peut citer en autres, l'huile de cachalot, l'huile de baleine, l'huile de phoque, l'huile de squal, l'huile de foie de morue, les grasses de porc, de mouton (suifs), le perhydrosqualène, la cire d'abeille, seules ou en mélange.

15 A titres d'exemples d'huiles / grasses / cires organiques d'origine végétale, on peut mentionner, entre autres, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile d'olive, l'huile de noix, l'huile de maïs, l'huile de soja, l'huile d'avocat, l'huile de lin, l'huile de chanvre, l'huile de pépins de raisin, l'huile de coprah, l'huile de palme, l'huile de graines de coton, l'huile de palmiste, l'huile de babassu, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile de ricin, l'huile de macadamia, l'huile d'amande douce, la cire de carnauba, le beurre de karité, le beurre de cacao, le beurre de cacahuète, seuls ou en
20 mélange.

En ce qui concerne les huiles / cires minérales, on peut citer entre autres les huiles naphthéniques, paraffiniques (vaseline), isoparaffiniques, les cires paraffiniques, seules ou en mélange.

Les produits issus de l'alcoolyse des huiles précitées peuvent aussi être utilisés.

25 Concernant les acides gras, ces derniers, saturés ou non, comprennent 10 à 40 atomes de carbone, plus particulièrement 18 à 40 atomes de carbone, et peuvent comprendre une ou plusieurs insaturations éthyléniques, conjuguées ou non. Il est à noter que lesdits acides peuvent comprendre un ou plusieurs groupements hydroxyles.

30 Comme exemples d'acides gras saturés, on peut citer les acides palmitique, stéarique, isostéarique, béhénique.

Comme exemples d'acides gras insaturés, on peut citer les acides myristoléique, palmitoléique, oléique, érucique, linoléique, linolénique, arachidonique, ricinoléique, ainsi que leurs mélanges.

35 Pour ce qui a trait aux esters d'acides gras, on peut citer les esters des acides précédemment listés, pour lesquels la partie dérivant de l'alcool comprend 1 à 6 atomes de carbone, comme les esters de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, etc.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, la matière active est choisie parmi les tensioactifs non ioniques, anioniques ou leurs mélanges.

6

Plus particulièrement, les tensioactifs non ioniques sont choisis parmi les tensioactifs polyalcoxylés non ioniques, tels que par exemple :

- les alcools gras polyalcoxylés ;
- les triglycérides polyalcoxylés ;
- 5 - les esters d'acides gras polyalcoxylés ;
- les esters de sorbitan polyalcoxylés ;
- les amides d'acides gras polyalcoxylés ;
- les amines grasses polyalcoxylées ;
- les amidoamines polyalcoxylées ;
- 10 - les di(phényl-1 éthyl) phénols polyalcoxylés ;
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols polyalcoxylés ;
- les alkylphénols polyalcoxylés ;
- les polysiloxanes polyalcoxylés ;
- les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine ;
- 15 - les hydrocarbures terpéniques polyalcoxylés ;
- les alkylpolyglycosides polyalcoxylés,

seuls ou en mélanges.

Par (poly)alcoxylés, on désigne des motifs éthoxylés, propoxylés, ou leurs combinaisons. De préférence, les tensioactifs comprennent des motifs éthoxylés, ou éthoxylés/propoxylés.

Le nombre de motifs éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP) de ces tensioactifs varie habituellement de 1 à 100, plus particulièrement de 1 à 50.

Les alcools gras OE ou OE/OP comprennent généralement de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres. De préférence, ces motifs sont des motifs éthoxylés (OE).

Les acides gras OE ou OE/OP comprennent notamment de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres. De préférence, ces motifs sont des motifs éthoxylés (OE).

Les triglycérides OE ou OE/OP, de préférence OE, sont plus particulièrement des triglycérides d'origine végétale ou animale, comme par exemple tels que l'huile de lin, l'huile de soja, l'huile de ricin, l'huile de colza, etc.

Les esters d'acides gras OE ou OE/OP comprennent généralement, pour la partie acide, de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et sont de préférence éthoxylés (OE).

Les esters de sorbitan OE ou OE/OP, de préférence OE, sont plus particulièrement des esters du sorbitol cyclisé d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone comme l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléique.

Le terme triglycéride OE ou OE/OP vise dans la présente invention, aussi bien les produits obtenus par alcoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène et/ou par l'oxyde de propylène que ceux obtenus par transestérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol et/ou du polypropylèneglycol.

- 5 De même, le terme ester d'acide gras OE ou OE/OP inclut aussi bien les produits obtenus par alcoxylation d'un acide gras par l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène que ceux obtenus par transestérification d'un acide gras par un polyéthylèneglycol et/ou polypropylèneglycol.

- 10 Les amines et les amides gras OE ou OE/OP ont généralement de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et sont de préférence éthoxylées (OE).

Les amidoamines OE ou OE/OP ont habituellement de 2 à 22 atomes de carbone pour les motifs hydrocarbonés, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et sont de préférence éthoxylées (OE).

- 15 Les alkylphénols OE ou OE/OP sont classiquement 1 ou 2 groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer notamment les groupes octyles, nonyles ou dodécyles.

- 20 Les polysiloxanes, de préférence éthoxylés (OE), sont plus particulièrement des polyalkylsiloxanes linéaires ou ramifiés, comprenant 2 à 10 atomes de silicium, et dans lesquels les groupements alkyle sont de préférence des radicaux méthyle.

Les hydrocarbures terpéniques convenables, de préférence OE ou OE/OP, sont notamment ceux dérivés d' α - ou de β - pinènes. Ils ont été décrits dans la demande internationale WO 96/01245.

- 25 Les alkylpolyglycosides peuvent être obtenus par condensation du glucose avec des alcools gras primaires présentant un groupe alkyle en C₄-C₂₀ ainsi qu'un nombre moyen de motifs glucose de l'ordre 0,5 à 3 par mole d'alkylpolyglycoside.

Pour ce qui concerne les tensioactifs anioniques, on peut citer notamment les suivants :

- 30 - les alkylesters sulfonates, par exemple de formule $R-CH(SO_3M)-CH_2COOR'$, où R représente un radical hydrocarboné en C₈-C₂₀, de préférence en C₁₀-C₁₆, éventuellement porteur d'une ou plusieurs insaturations, R' un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃ et M est un atome d'hydrogène, un cation alcalin (sodium, potassium, lithium) alcalino-terreux (calcium par exemple) ou ammonium non substitué ou substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tétraméthylammonium, diméthyl pipéridinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout
35 particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en C₁₄-C₁₆ ;

8

- les alkylesters sulfates, par exemple de formule $R-CH(OSO_3M)-CH_2COOR'$, où R représente un radical hydrocarboné en C_8-C_{20} , de préférence en $C_{10}-C_{16}$, éventuellement porteur d'une ou plusieurs insaturations, R' un radical alkyle en C_1-C_6 , de préférence en C_1-C_3 et M a la signification ci-dessus ;
 - 5 - les alkylbenzènesulfonates, plus particulièrement en C_9-C_{20} , les alkylsulfonates primaires ou secondaires, notamment en C_8-C_{22} , les alkylglycérol sulfonates ;
 - les alkylsulfates par exemple de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $C_{10}-C_{24}$, de préférence en $C_{12}-C_{20}$; M a la signification ci-dessus ;
 - 10 - les alkyléthersulfates par exemple de formule $RO(AO)_nSO_3M$ où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $C_{10}-C_{24}$, de préférence en $C_{12}-C_{20}$; OA représentant un groupement éthoxylé et/ou propoxylé ; M a la signification ci-dessus, n variant généralement de 1 à 4, comme par exemple le lauryléthersulfate avec $n = 2$;
 - 15 - les alkylamides sulfates, par exemple de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C_2-C_{22} , de préférence en C_6-C_{20} , R' un radical alkyle en C_2-C_3 , M a la signification ci-dessus, ainsi que leurs dérivés polyalcoxylés (éthoxylés et/ou propoxylés) ;
 - les sels d'acides gras saturés ou insaturés, par exemple comme ceux en C_8-C_{24} , de préférence en $C_{14}-C_{20}$ et d'un cation ayant la même définition que M,
 - 20 les N-acyl N-alkyltaurates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les polyéthoxycarboxylates ; et
 - les alkyl- ou dialkyl- sulfosuccinates, par exemple comme ceux en C_6-C_{24} ; le cation étant de même définition que M ; notamment les dioctylsulfosuccinate de sodium ;
 - 25 - les mono et di esters phosphates, par exemple de formule suivante : $(RO)_xP(=O)(OM)_x$ ou R représente un radical alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle, éventuellement polyalcoxylés, x et x' étant égaux à 1 ou 2, à la condition
 - 30 que la somme de x et x' soit égale à 3, M a la signification ci-dessus ; notamment dérivés des alcools gras polyalcoxylés, des di- et tri- (phényl-1 éthyl) phénols polyalcoxylés ; des alkylphénols polyalcoxylés ;
- seuls ou en mélanges.

Ainsi que cela a été mentionné auparavant, les matières actives peuvent être

35 mises en œuvre en présence d'un solvant desdites matières actives. Plus particulièrement, ce solvant est choisi parmi les produits non solubles ou peu miscibles dans l'eau au sens indiqué auparavant.

Il est précisé ici que toutes les matières actives liquides hydrophobes qui viennent d'être décrites peuvent être utilisées, seules ou en mélanges, en tant que solvant d'une ou de plusieurs autres matières actives, ou d'un ou de plusieurs autres tensioactifs.

On peut aussi mettre en œuvre, en tant que solvant, les coupes pétrolières aromatiques, les composés terpéniques comme le D-limonène, ou encore le L-limonène, ainsi que les solvants comme le Solvesso®. Conviennent aussi les esters aliphatiques, comme les esters méthyliques d'un mélange d'acides acétique, succinique et glutarique (mélange d'acides sous-produits de la synthèse du Nylon), et les solvants chlorés.

Il est à noter que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en combinant diverses matières actives, divers tensioactifs, voire leurs associations, dès l'instant qu'ils sont compatibles entre eux.

La quantité totale de matière active dans le granulé représente 30 à 90 % en poids sec.

L'émulsion à partir de laquelle les granulés sont obtenus, peut comprendre en outre au moins un tensioactif.

Les tensioactifs qui viennent d'être cités parmi les matières actives possibles peuvent être mis en œuvre comme tensioactif.

Dans le cas où la matière active entrant dans la composition de l'émulsion est choisie parmi les matières actives hydrophobes, en d'autres termes parmi les espèces différentes des tensioactifs, le tensioactif s'il est présent, est choisi de préférence parmi les tensioactifs non ioniques polyalcoxylés. De manière particulièrement avantageuse, le tensioactif est choisi parmi les esters de sorbitan polyalcoxylés, les triglycérides polyalcoxylés, seuls ou en mélange.

Dans le cas où la matière active est choisie parmi les matières actives hydrophobes, la teneur totale en tensioactif s'il est présent, dans le granulé, est comprise entre 0 exclu et 10 % en poids sec.

Selon l'invention, l'un des éléments constitutifs essentiels de l'émulsion à partir de laquelle peuvent être obtenus les granulés, est le composé hydrosoluble ou hydrodispersable (par la suite appelé composé).

Par hydrosoluble ou hydrodispersable, on désigne les composés qui ne précipitent pas ou ne sédimentent pas lorsqu'ils sont en solution/dispersion dans une phase aqueuse, éventuellement avec le tensioactif, dans les conditions de préparation du mélange, et notamment de l'émulsion (concentration) ; la température étant de 20 à 30°C. Par conditions de préparation du mélange et notamment de l'émulsion, on entend tout ou partie du domaine de concentration en composé dans le mélange (ou l'émulsion), de telle sorte que la concentration en composé dans le granulé final soit comprise entre 10 et 70 % en poids sec du granulé. De plus, cette observation est faite

après que le mélange (ou l'émulsion) est laissé au repos (sans agitation) pendant 10 minutes, entre 20 et 30°C.

Conformément à un premier mode de réalisation de l'invention, le composé est choisi parmi les polymères obtenus par polymérisation (i) d'au moins un monomère
 5 acide choisi parmi les acides monocarboxyliques ou polycarboxyliques, ou anhydrides carboxyliques ; aliphatiques, cycliques ou aromatiques ; linéaires ou ramifiés ; portant au moins une insaturation éthylénique ; lesdits monomères étant utilisés sous forme acide ou sous forme de sel, ou sous la forme de macromonomère ; et d'au moins un monomère hydrocarboné portant au moins une insaturation éthylénique, sous forme de
 10 monomère ou de macromonomère.

Il est rappelé que le terme macromonomère désigne une macromolécule portant une ou plusieurs fonctions polymérisables.

En ce qui concerne plus particulièrement le monomère acide, celui-ci correspond à la formule suivante :

15 $(R^1)HC = C(R^2)COOM$

formule dans laquelle :

R¹ représente un atome d'hydrogène, un groupement -COOM ou un groupement -(CH₂)_n - COOM dans lequel n est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en C₁-C₄ ; R²
 20 représente un atome d'hydrogène, un groupement -(CH₂)_m - COOM dans lequel m est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en C₁-C₄ ; M représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin (comme par exemple le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium), ou un groupement ammonium de type NR₄⁺ avec R, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4
 25 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone, substitué ou non par un atome d'oxygène ; ledit monomère étant utilisé seul ou en mélange, ou sous la forme de macromonomères d'un ou de plusieurs d'entre eux.

De préférence, ledit monomère acide est tel que le radical R¹ représente un atome d'hydrogène, un groupement -COOM ou -(CH₂)-COOM, un radical méthyle, et le radical R² représente un atome d'hydrogène, un groupement -CH₂-COOM ou un radical
 30 méthyle.

Selon un mode de réalisation très avantageux de la présente invention, le monomère acide est choisi parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique, maléique, fumarique, itaconique, crotonique, seul ou en mélange, leurs sels, ou sous la forme de macromonomères d'un ou de plusieurs d'entre eux.

35 Pour ce qui a trait au monomère hydrocarboné, ce dernier correspond plus spécialement à la formule suivante :



formule dans laquelle les radicaux R², identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical aliphatique linéaire ou ramifié, cyclique, ou cycloaliphatique, en C₁-C₁₀ éventuellement porteur d'une insaturation éthylénique ; ou un radical aromatique, de préférence comprenant 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C₁-C₁₀, éventuellement porteur d'une insaturation éthylénique. Lesdits monomères peuvent, là encore, être utilisés seuls ou en mélange, ou sous la forme de macromonomères d'un ou de plusieurs d'entre eux.

Ainsi, le monomère hydrocarboné précité peut être avantageusement choisi parmi l'éthylène, le propylène, le 1-butène, l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl 1-butène, le diisobutylène, le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-pentène, le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le butadiène, le chloroprène, l'isoprène, ou leurs mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

De préférence, les radicaux R², identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical saturé, aliphatique linéaire ou ramifié, cyclique, ou cycloaliphatique en C₁-C₁₀.

Les monomères et leurs proportions respectives sont choisis de telle sorte que le copolymère résultant soit hydrosoluble ou hydrodispersable.

De préférence, la répartition des monomères dans le copolymère est statistique. Bien entendu, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant des copolymères à blocs.

Les composés mis en œuvre dans l'émulsion sont des copolymères bien connus de l'homme de l'art et sont préparés avant leur introduction dans le mélange, notamment de l'émulsion. Ils sont classiquement obtenus en mettant en œuvre une polymérisation radicalaire, classique ou contrôlée, ou de type anionique.

A titre de copolymères de ce type, on peut citer ceux obtenus à partir de l'anhydride maléique et d'une oléfine.

Selon une deuxième variante de l'invention, le composé est choisi parmi les polypeptides d'origine naturelle ou synthétique, comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction hydroxyle.

Plus particulièrement, les polypeptides sont choisis parmi :

- les polypeptides d'origine végétale comme les protéines provenant des graines protéagineuses (notamment celles de pois, féverole, lupin, haricot et lentille) ; les protéines provenant de grains de céréales (comme celles de blé, orge, seigle, maïs, riz, avoine, millet) ; les protéines provenant de graines oléagineuses (comme celles du soja, arachide, tournesol, colza et noix de coco) ; les protéines provenant de feuilles (du type luzerne et ortie) ; les protéines provenant

12

d'organes végétaux et réserves enterrées (par exemple pomme de terre, betterave) ; ainsi que leurs hydrolysats ;

- les polypeptides d'origine animale comme les protéines musculaires ; les protéines provenant du lait (comme la caséine, la lactoglobuline) ; les protéines de poissons ; ainsi que leurs hydrolysats.

Lesdits polypeptides sont plus particulièrement des polymères hydrosolubles ou hydrodispersables au sens indiqué précédemment.

En outre, le degré d'hydrolyse desdites protéines est plus spécialement inférieur ou égal à 40 %.

- 10 Ces polymères sont des homopolymères ou copolymères dérivés de la polycondensation d'acides aminés, notamment de l'acide aspartique, et/ou glutamique ou d'autres aminoacides copolymérisables, comme par exemple la glycine, l'alanine, la leucine, l'isoleucine, la phényl alanine, la méthionine, l'histidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine, etc.

- 15 Selon une troisième variante de la présente invention, le composé est choisi parmi les polysaccharides fortement dépolymérisés, comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction hydroxyle.

Plus précisément, lesdits polysaccharides fortement dépolymérisés sont obtenus à partir de :

- 20 - polysaccharides d'origine bactérienne comme la gomme xanthane, les succinoglycanes,
- polysaccharides d'origine animale ou végétale comme les carraghénanes, les galactomannanes (comme le guar, la caroube), les glucomannanes, la cellulose, les maltodextrines ;

- 25 seuls ou en mélanges.

- Des polymères sont dits "fortement dépolymérisés", au sens de la présente invention, lorsque que leur masse molaire en poids est inférieure ou égale à 50000 g/mol, de préférence 20000 g/mol (valeur absolue déterminée par MALLS (Multiangle laser light scattering) couplée à une chromatographie par perméation de gel, ou bien par Résonance Magnétique Nucléaire).

- 30 A titre d'exemples non limitatifs de polysaccharides fortement dépolymérisés, on peut citer ceux obtenus à partir d'amidon, de maltodextrines, de gomme xanthane et de galactomannanes tels que le guar ou la caroube.

- Les composés des deuxième et troisième variantes peuvent éventuellement comprendre des greffons hydrophobes. Ces greffons peuvent être liés au polypeptide ou au polysaccharide par l'intermédiaire de liaisons amide, ester, urée, uréthane, isocyanate, amino. Ces polymères greffés sont par exemple obtenus par réaction d'une

partie des fonctions amines acides, ou alcools libres, avec des composés permettant de créer les liaisons précitées.

En ce qui concerne le greffon hydrophobe, s'il est présent, il est plus particulièrement choisi parmi les radicaux aliphatiques, cycliques, aromatiques, alkylaromatiques, arylaliphatiques comprenant 4 à 30 atomes de carbone, et pouvant être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, comme l'oxygène ou l'azote.

Là encore, les masses molaires des polymères ainsi que les proportions respectives des monomères présents et éventuellement des greffons hydrophobes, sont telles que le polymère concerné est hydrosoluble ou hydrodispersable.

A titre d'indication, la masse molaire en poids des polymères des trois variantes précitées est plus particulièrement inférieure ou égale à 50000 g/mol, avantageusement inférieure ou égale à 20000 g/mole (valeur absolue déterminée par MALLS (Multiangle laser light scattering) couplée à une chromatographie par perméation de gel, ou bien par RMN).

Ces composés hydrosolubles et/ou hydrodispersables ont notamment été décrits dans la demande internationale WO 00/26280.

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, la teneur en composé dans le granulé, représente 10 à 70 % en poids sec.

De manière avantageuse, lorsqu'un granulé comprend au moins une matière active liquide hydrophobe choisie parmi les espèces différentes des tensioactifs et un tensioactif, la teneur en composé est telle que le rapport pondéral des concentrations [tensioactif(s) / composé] est compris entre 1/99 et 70/30, plus particulièrement compris entre 1/99 et 50/50, de préférence 1/99 et 30/70.

Selon une caractéristique de l'invention, le mélange (et notamment l'émulsion) à partir duquel sont obtenus les granulés comprend en outre au moins un agent de contrôle choisi parmi :

- les complexants comprenant au moins un des éléments des colonnes IIA, IVA, VA, VIII, IB, et IIIB (selon la classification périodique des éléments parue au Bulletin de la Société chimique de France, n°1, Janvier 1966);

- les polymères cationiques.

Plus particulièrement, les complexants se trouvent sous une forme ionique, anionique ou cationique, ou encore sous la forme de particules d'oxyde ou d'hydroxyde. Dans ce dernier cas, la taille des particules d'oxyde est nanométrique (plus particulièrement inférieure à 200 nm, de préférence inférieure ou égale à 100 nm).

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent de contrôle choisi parmi les complexants comprend l'un au moins des éléments choisis parmi le calcium, le magnésium, le titane, le zirconium, le cuivre, le vanadium, le fer, le cobalt, l'aluminium, le bore, ainsi que leurs mélanges.

Les contre ions des complexants qui viennent d'être cités sont de préférence choisis parmi les ions minéraux ou organiques qui donnent des espèces solubles dans les milieux aqueux, lorsqu'ils sont combinés avec le complexant.

A titre d'exemples de contre-ion minéral anionique, on peut citer les halogénures, comme par exemple les chlorures, les carbonates, les nitrates, les sulfates, les hydrosulfates, les alkylsulfates (par exemple comprenant 1 à 6 atomes de carbone), les phosphates, les citrates, les formiates, les acétates.

A titre de contre-ion organique anionique, on peut mentionner notamment les acétates, les formiates, les lactates.

A titre d'exemples de contre-ion cationique, on peut citer les métaux alcalins, les ions ammonium du type NR_4^+ avec R, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone, substitué ou non par un atome d'oxygène.

Selon la nature des éléments, les agents complexants peuvent créer les interactions ioniques avec le composé. C'est par exemple le cas des ions du type borates, aluminates, vanadate, sulfate de vanadyle, titanate, sulfate de titanyle, etc.

Les agents complexants peuvent de même créer des interactions du type des liaisons hydrogène avec le composé sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde, par exemple.

Plus particulièrement, le rapport molaire [nombre d'atome de métal / nombre de fonctions hydroxyles et/ou carboxyliques du composé] est compris entre 1/1 et 1/100.

Selon une seconde possibilité, l'agent de contrôle est choisi parmi les polymères cationiques.

De manière avantageuse, ces derniers sont choisis parmi la polyvinylpyrrolidone, les guar cationiques, les celluloses cationiques, les amidons cationiques, les polymères synthétiques dont la charge nette est cationique.

Il est rappelé que la charge nette représente la différence des charges positives et des charges négatives du polymère, dans les conditions de pH de l'émulsion.

En ce qui concerne les guar, celluloses, amidons cationiques, le groupement cationique est plus particulièrement un groupement ammonium quaternaire portant trois radicaux, identiques ou non, choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 22 atomes de carbone, plus particulièrement 1 à 14, de manière avantageuse 1 à 3 atomes de carbone.

Quant au contre-ion, ce dernier peut être choisi parmi on peut citer les halogénures, comme par exemple les chlorures, les carbonates, les nitrates, les sulfates, les hydrosulfates, les alkylsulfates (par exemple comprenant 1 à 6 atomes de carbone), les phosphates, les citrates, les formiates, les acétates.

Il est à noter que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre des polymères cationiques comprenant des groupes hydrophobes comme

des chaînes alkyles en C1-C14, de préférence en C2-C8, présentant éventuellement un groupement hydroxyle. Ces groupes hydrophobes sont rattachés à la chaîne polymérique principale, notamment par l'intermédiaire de liaisons éthers.

5 Pour ce qui concerne les polymères cationiques synthétiques, on peut citer notamment ceux qui sont obtenus par polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi :

- les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ;
 - les monomères comprenant au moins une fonction amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote, la
10 vinylamine, l'éthylène imine ;
 - les sels d'ammonium de diallyldialkyl ;
- seuls ou en mélanges, leurs sels, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

15 Précisons que les polymères dans les conditions de pH du mélange (et notamment de l'émulsion), présentent des charges cationiques.

A titre de monomères convenables, on peut citer notamment :

- le diméthyl amino éthyl (méth)acrylate, le diméthyl amino propyl (méth)acrylate, le ditertiobutyl aminoéthyl (méth)acrylate, le diméthyl amino méthyl (méth)acrylamide, le diméthyl amino propyl (méth)acrylamide ;
- 20 - l'éthylène imine, la vinylamine, la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
- le chlorure de triméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le méthyl sulfate de triméthylammonium éthyl acrylate, le chlorure de benzyl diméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le chlorure de 4-benzoylbzyl diméthyl ammonium éthyl acrylate, le chlorure de triméthyl ammonium éthyl (méth)acrylamido, le chlorure
25 de triméthyl ammonium de vinylbenzyle ;
- le chlorure d'ammonium de diallyldiméthyle ;

seuls ou en mélanges, leurs sels, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

30 Le contre-ion de ces monomères peut être choisi parmi les halogénures, comme par exemple les chlorures, les carbonates, les nitrates, les sulfates, les hydrosulfates, les alkylsulfates (par exemple comprenant 1 à 6 atomes de carbone), les phosphates, les citrates, les formiates, les acétates.

Il n'est pas exclu que ces polymères cationiques synthétiques comprennent un ou plusieurs motifs anioniques dans les conditions de préparation du mélange (notamment
35 de l'émulsion), dès l'instant que la charge nette du polymère soit positive.

De manière avantageuse, les monomères anioniques peuvent être choisis parmi ceux portant au moins une fonction carboxylique, sulfonique, sulfurique, phosphonique, phosphorique, sulfosuccinique, les sels correspondants.

Plus particulièrement, lesdits monomères peuvent être choisis parmi :

- les acides mono- ou poly- carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, les dérivés N-substitués de tels acides, les monoesters d'acides polycarboxyliques, comprenant au moins une insaturation éthylénique;
- 5 - les acides vinyl carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques ;
- les aminoacides, comprenant au moins une insaturation éthylénique, les N-carboxy anhydride d'aminoacides ;

seuls ou en mélanges, leurs dérivés sulfoniques ou phosphoniques, les macromonomères de tels monomères, ou les sels correspondants.

- 10 A titre d'exemples particuliers de monomères utilisables, on peut citer sans intention de s'y limiter :

- l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide maléique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide acrylamido glycolique, l'acide 2-propène 1-sulfonique, l'acide méthallyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide α -acrylamido méthylpropane sulfonique, le 2-sulfoéthylène méthacrylate, l'acide sulfopropyl acrylique, l'acide bis-sulfopropyl acrylique, l'acide bis-sulfopropyl méthacrylique, l'acide sulfatoéthyl méthacrylique, le monoester phosphate d'acide hydroxyéthyl méthacrylique, ainsi que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium ;
- 15 - l'acide vinyl sulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide vinyl phosphonique, l'acide vinylidène phosphorique, l'acide vinyl benzoïque, ainsi que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium ;
- le N-méthacryloyl alanine, le N-acryloyl-hydroxy-glycine ;

- 20 seuls ou en mélanges, les macromonomères dérivant de tels monomères, ou les sels correspondants.

- Les sels sont plus particulièrement des sels de métaux alcalins, ou d'ammonium du type NR_4^+ avec R, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence 1 à 2 atomes de carbone, substitué ou non par un atome d'oxygène.

- Les polymères peuvent de même comprendre un ou plusieurs monomères ne portant pas de charge ionique dans les conditions du mélange (notamment de l'émulsion). Ainsi, selon les domaines de pH du mélange (ou de l'émulsion), certains monomères listés dans le cadre des monomères cationiques ou anioniques, peuvent ne pas présenter de charge ionique.

Il est de même possible de mettre en œuvre des monomères, qui, quelles que soient les conditions de pH de l'émulsion, ne portent pas de charge ionique. A titre d'exemples particuliers de monomères de ce type, conviennent :

- l'oxyde d'éthylène ;
- les esters d'acide (méth)acrylique avec un alcool comprenant 1 à 12 atomes de carbone comme le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de t-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle ;
- l'acétate de vinyle (permettant d'obtenir l'alcool polyvinylique partiellement ou totalement désacétylé), le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le méthyl vinyléther, l'éthyl vinyléther, le (méth)acrylonitrile, la N-vinylpyrrolidone, le vinylformamide, le vinylacétamide ;
- le (méth)acrylamide, les N-alkyl (méth)acrylamide comme l'isopropyl acrylamide, le N-méthylol (méth)acrylamide ;
- le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le butadiène, le chloroprène, l'isoprène ;

seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

De préférence, les polymères cationiques mis en œuvre sont des copolymères comprenant au moins un monomère cationique et au moins un monomère anionique, dans les conditions de pH du mélange (notamment de l'émulsion), étant entendu que la charge nette dudit polymère est une charge cationique.

Les polymères mis en œuvre peuvent présenter une répartition statistique ou non des monomères.

De tels polymères peuvent notamment être obtenus par polymérisation radicalaire, contrôlée ou non, de manière classique pour l'homme de l'art.

En ce qui concerne les synthèses par voie radicalaire contrôlée, on pourra notamment se référer aux procédés décrits dans les demandes WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312 (agents de contrôle de type xanthates), WO 98/01478 (agents de contrôle de type dithioesters), WO 99/03894 (précurseurs nitroxydes), WO 99/31144 (agents de contrôle de type dithiocarbamates), WO 02/26836 (agents de contrôle de type dithiocarbazates), WO 02/10223 (agents de contrôle de type dithiophosphoroesters), WO 96/30421 (polymérisation radicalaire par transfert d'atome - ATRP).

De préférence, la quantité de polymère cationique est telle que le rapport molaire [nombre de charges cationiques / nombre de fonctions hydroxyles et/ou carboxyliques du composé] est compris entre 1/1 et 1/100.

Les granulés redispersables de la présente invention peuvent contenir en outre au moins un tensioactif supplémentaire ionique.

Les tensioactifs supplémentaires ioniques peuvent plus particulièrement être des agents tensioactifs amphotères, les alkyl-bétaïnes, les alkyldiméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaines, les alkylamido-propyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthyl-sulfobétaïnes, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkyl-amphodipropionates, les alkylsultaïnes ou les alkylamidopropyl-hydroxysultaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'Amphionic XL[®] commercialisé par Rhodia, Ampholac 7T/X[®] et Ampholac 7C/X[®] commercialisés par Berol Nobel.

Le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium, ou un groupement ammonium NR_4^+ avec R, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence 1 à 2 atomes de carbone, substitué ou non par un atome d'oxygène ou d'azote.

Il est possible d'ajouter aux granulés redispersables selon l'invention, tout additif classique selon le domaine d'application de ces derniers comme les agents anti-mottants, mouillants, désintégrant, etc.

Comme cela a été indiqué auparavant, les granulés selon l'invention sont susceptibles d'être obtenus en mettant en œuvre les étapes suivantes :

- on prépare un mélange à partir d'une solution aqueuse comprenant le composé, éventuellement le tensioactif, et la matière active ;
- on ajoute au mélange ainsi obtenu, l'agent de contrôle ;
- on sèche le mélange résultant.

Au cas où une émulsion est obtenue lors de la première étape, celle-ci est une émulsion directe huile dans eau.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, dans le cas où une ou plusieurs matières actives liquides hydrophobes choisies parmi les espèces différentes des tensioactifs sont utilisées en association avec au moins un tensioactif, on prépare d'une part, une solution de la (les) matière(s) active(s), éventuellement sous une forme solubilisée dans un solvant approprié. D'autre part, on prépare une solution aqueuse comprenant le tensioactif et le composé. Puis on ajoute la solution aqueuse à la solution de matière(s) active(s) hydrophobe(s), sous agitation. On obtient alors dans ce cas, une émulsion directe.

Le mélange, et selon les cas l'émulsion, est préparé plus particulièrement à une température inférieure à 100°C et de préférence comprise entre 20 et 90°C. Il est à noter que la température à laquelle est préparé le mélange (ou l'émulsion) est telle que les divers ingrédients se trouvent sous une forme liquide. Ainsi, dans le cas où une

matière active hydrophobe est présente, les conditions de température conduisent à l'obtention d'une émulsion.

Lorsqu'une émulsion est obtenue, la taille moyenne des gouttelettes (d_{50}) est en général comprise entre 0,1 et 10 micromètres et préférentiellement entre 0,2 et 5 micromètres (observation par diffusion de lumière).

La quantité de matière sèche du mélange (et notamment de l'émulsion) est généralement comprise entre 10 et 80 % en poids.

Les teneurs respectives des divers constituants dans le mélange (ou l'émulsion) sont choisies de telle sorte que les granulés séchés présentent la composition définie auparavant.

Une fois le mélange (ou l'émulsion) obtenu, on ajoute l'agent de contrôle qui est de préférence sous la forme d'une solution aqueuse.

La troisième étape du procédé de préparation selon l'invention consiste à sécher le mélange (ou l'émulsion) ainsi formulée pour obtenir des granulés.

La méthode mise en œuvre pour éliminer l'eau du mélange (ou de l'émulsion) et obtenir des granulés, peut être effectuée par tout moyen connu de l'homme du métier.

Cette opération a lieu de telle sorte que les divers éléments constitutifs de du mélange sont soumis à des températures inférieures à celles de leur dégradation.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on peut envisager un séchage en étuve. De préférence, ce séchage a lieu en couche mince. Plus particulièrement, la température à laquelle est effectué le séchage est inférieure ou égale à 100°C, de préférence comprise entre 50 et 90°C.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, on effectue un séchage dit rapide, du mélange (ou de l'émulsion). Convient à ce titre le séchage par atomisation, en lit fluidisé, mettant en œuvre des tambours Duprat®, ou une lyophilisation (congélation-sublimation).

Le séchage par atomisation ou en lit fluidisé peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant de gaz chaud. La température d'entrée du gaz chaud (en général de l'air), en tête de colonne, est de préférence compris entre 100 et 250°C et la température de sortie est de préférence inférieure à la température de dégradation des éléments constitutifs du granulé obtenu.

Dans le cas d'opérations de séchage du mélange (ou de l'émulsion) réalisées au moyen de tambour Duprat®, ou de tout moyen permettant d'obtenir rapidement un film sec qui est séparé du support séchant par une opération de raclage par exemple, on obtient des particules que l'on peut éventuellement broyer. Si nécessaire, ces particules peuvent faire l'objet d'une mise en forme ultérieure, comme une étape d'agglomération, de manière à obtenir des granulés.

20

Il est à noter que des additifs, tels que les agents antimottants peuvent être incorporés aux granulés au moment de cette étape de séchage.

On recommande, à titre d'exemple, d'utiliser une charge choisie notamment parmi le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le kaolin, la silice, la bentonite, l'oxyde de titane, le talc, l'alumine hydratée et le sulfoaluminate de calcium.

Les granulés selon l'invention peuvent être utilisés dans un grand nombre de domaines. En effet, ils peuvent être employés en tant qu'additifs dans des formulations utilisables dans les domaines de l'alimentaire, de la détergence, de la cosmétique, de l'industrie pharmaceutique, des peintures, du papier, de l'agrochimie, du travail ou de la déformation des métaux.

Un exemple concret mais non limitatif de l'invention va maintenant être présenté.

EXEMPLE

15

La composition, pour 165 g de granulé sec, est la suivante :

Produit	quantité
Geroon EGPM (commercialisé par Rhodia Geronazzo) Copolymère anhydride maléique / oléfine (en solution aqueuse à 26 % environ)	325,7g
Huile de colza	40 g
Alkamuls B (commercialisé par Rhodia Chimie) Huile de ricin 33 OE	5 g
Aquarhône (commercialisé par Rhodia Chimie) Polychlorure d'aluminium (en solution aqueuse à 9 % d'aluminium)	80,4 g
Soude (30 %)	37,5 g

NB : les quantités sont exprimées en poids sec.

20 Obtention des granulés :

On prépare tout d'abord la phase aqueuse par dissolution du polymère dans l'eau, et on ajoute la soude.

On incorpore ensuite, dans la phase aqueuse, l'huile de colza dans laquelle le tensioactif est dissout.

25

On agite l'ensemble à 1000 tr/mn pendant 10 minutes.

21

On ajoute lentement l'agent réticulant (Aquarhône) sous agitation. Le pH de l'émulsion est d'environ 7.

L'émulsion obtenue est séchée à l'étuve en film mince (12 heures, 75°C).

On broie ensuite le film pour obtenir une poudre qui est tamisée (taille inférieure à 400 μm).

Essais de dissolution :

On prépare trois échantillons que l'on met en contact avec une solution aqueuse à pH variable et l'on observe la dissolution des poudres.

pH 10	pH 10,5	PH 11
Insoluble	Partiellement soluble	Totalement soluble

REVENDICATIONS

1. Granulés susceptibles d'être obtenus par séchage d'un mélange comprenant :
- 5 - au moins une matière active ;
- éventuellement au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs polyalcoylés non ioniques, ou parmi les tensioactifs anioniques ;
- au moins un composé hydrosoluble ou hydrodispersable, choisi parmi
- 10 (i) les polymères obtenus par polymérisation :
- d'au moins un monomère acide choisi parmi les acides monocarboxyliques ou polycarboxyliques, ou anhydrides carboxyliques ; aliphatiques, cycliques ou aromatiques ; linéaires ou ramifiés ; portant au moins une insaturation éthylénique ; lesdits monomères étant utilisés sous forme acide ou sous
- 15 forme de sel, ou sous la forme de macromonomères ; et
- d'au moins un monomère hydrocarboné portant au moins une insaturation éthylénique, sous forme d'un monomère ou d'un macromonomère ;
- (ii) les polypeptides d'origine naturelle ou synthétique, comportant éventuellement au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou
- 20 plusieurs hétéroatomes, et comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction hydroxyle ;
- (iii) les polysaccharides fortement dépolymérisés comportant éventuellement au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs
- 25 hétéroatomes, et , comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction hydroxyle ;
- caractérisés en ce que l'émulsion comprend au moins un agent de contrôle choisi parmi :*
- 30 - les complexants comprenant au moins un des éléments des colonnes IIA, IVA, VA, VIII, IB, et IIIB ;
- les polymères cationiques.
2. Granulés selon la revendication précédente, caractérisés en ce que la matière
- 35 active est choisie parmi les matières actives se trouvant sous la forme de liquide hydrophobe ou parmi les tensioactifs non ioniques et/ou anioniques, ou leurs mélanges.

3. Granulés selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le mélange est une émulsion.
4. Granulés selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le tensioactif non ionique polyalcoylé est choisi parmi :
- les alcools gras polyalcoylés ;
 - les triglycérides polyalcoylés ;
 - les esters d'acides gras polyalcoylés ;
 - les esters de sorbitan polyalcoylés ;
 - 10 - les amides d'acides gras polyalcoylés ;
 - les amines grasses polyalcoylées ;
 - les amidoamines polyalcoylées ;
 - les di(phényl-1 éthyl) phénols polyalcoylés ;
 - les tri(phényl-1 éthyl) phénols polyalcoylés ;
 - 15 - les alkylphénols polyalcoylés ;
 - les polysiloxanes polyalcoylés ;
 - les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine ;
 - les hydrocarbures terpéniques polyalcoylés ;
 - 20 - les alkylpolyglycosides polyalcoylés, seuls ou en mélanges.
5. Granulés selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le tensioactif anionique est choisi parmi :
- 25 - les alkylesters sulfonates ;
 - les alkylesters sulfates ;
 - les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfonates primaires ou secondaires, les alkylglycérol sulfonates ;
 - les alkylsulfates ;
 - 30 - les alkyléthersulfates ;
 - les alkylamides sulfates ;
 - les sels d'acides gras saturés ou insaturés, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les polyéthoxycarboxylates ;
 - 35 - les alkyl- ou dialkyl- sulfosuccinates ;
 - les mono et di esters phosphates ;
 - ou leur mélanges.

6. Granulés selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que la quantité totale de matière active dans le granulé représente 30 à 90 % en poids sec.
- 5 7. Granulés selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que, dans le cas où la matière active est choisie parmi les matières actives hydrophobes, la teneur totale en tensioactif, s'il est présent, dans le granulé, est comprise entre 0 exclu et 10 % en poids sec.
- 10 8. Granulés selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le composé est choisi parmi (i) les polymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère acide correspond à la formule suivante :

$$(R^1)HC = C(R^2)COOM$$
formule dans laquelle :
- 15 R^1 représente un atome d'hydrogène, un groupement $-COOM$ ou un groupement $-(CH_2)_n - COOM$ dans lequel n est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en $C_1 - C_4$; R^2 représente un atome d'hydrogène, un groupement $-(CH_2)_m - COOM$ dans lequel m est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en $C_1 - C_4$; M représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, alcalino-terreux, ou d'un groupement ammonium de type NR_4^+ avec R , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, substitué ou non par un atome d'oxygène ;
- 20 ledit monomère étant utilisé seul ou en mélange, ou sous la forme de macromonomères d'un ou de plusieurs d'entre eux.
- 25 8. Granulés selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le monomère hydrocarboné correspond à la formule suivante :

$$(R^2)(R^2) - C = CH_2 \text{ (II)}$$
formule dans laquelle les radicaux R^2 , identiques ou différents, représentent un
- 30 atome d'hydrogène, un radical aliphatique linéaire ou ramifié, cyclique, ou cycloaliphatique, en $C_1 - C_{10}$ éventuellement porteur d'une insaturation éthylénique ;
ledit monomère étant utilisé seul ou en mélange, ou sous la forme d'un macromonomère d'un ou plusieurs de tels monomères.
- 35 9. Granulés selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que les polypeptides sont choisis parmi :

- 5
- les polypeptides d'origine végétale comme les protéines provenant des graines protéagineuses ; les protéines provenant de grains de céréales; les protéines provenant de graines oléagineuses ; les protéines provenant de feuilles ; les protéines provenant d'organes végétaux et réserves enterrées ; ainsi que leurs hydrolysats ;
 - les polypeptides d'origine animale comme les protéines musculaires ; les protéines provenant du lait ; les protéines de poissons ; ainsi que leurs hydrolysats.
- 10
10. Granulés selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que les polysaccharides fortement dépolymérisés sont obtenus à partir de :
- polysaccharides d'origine bactérienne comme la gomme xanthane, les succinoglycanes,
 - polysaccharides d'origine animale ou végétale comme les carraghénanes, les galactomannanes, les glucomannanes, la cellulose, les maltodextrines ;
 - seuls ou en mélangés.
- 15
11. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que l'agent de contrôle est choisi parmi les complexants comprenant un élément choisi parmi le calcium, le magnésium, le titane, le zirconium, le cuivre, le vanadium, le fer, le cobalt, l'aluminium, le bore, ainsi que leurs mélanges.
- 20
12. Granulés selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le rapport molaire [nombre d'atome de métal / nombre de fonctions hydroxyles et/ou carboxyliques du composé] est compris entre 1/1 et 1/100.
- 25
13. Granulés selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que l'agent de contrôle est choisi parmi les polymères cationiques obtenus par polymérisation d'au moins un monomère suivant :
- les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ;
 - les monomères comprenant au moins une fonction amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote, la vinylamine, l'éthylène imine ;
 - les sels d'ammonium de diallyldialkyl ;
- 30
- 35
- seuls ou en mélanges, leurs sels, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

14. Granulés selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le rapport molaire [nombre de charges cationiques / nombre de fonctions hydroxyles et/ou carboxyliques du composé] est compris entre 1/1 et 1/100.
- 5 15. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont susceptibles d'être obtenus en mettant en œuvre les étapes suivantes :
- 10 - on prépare un mélange à partir d'une solution aqueuse comprenant le composé, éventuellement le tensioactif, et la matière active ;
- on ajoute au mélange ainsi obtenu, l'agent de contrôle ;
- on sèche le mélange résultant.
- 15 16. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que l'on effectue un séchage en étuve, en couche mince, par atomisation, ou en lit fluidisé, au moyen d'un tambour Duprat.
- 20 17. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont employés en tant qu'additifs dans des formulations utilisables dans les domaines de l'alimentaire, de la détergence, de la cosmétique, de l'industrie pharmaceutique, de la détergence, des peintures, du papier, de l'agrochimie, du travail ou de la déformation des métaux.
- 25 18. Utilisation des granulés selon l'une des revendications précédentes, en tant qu'additifs dans des formulations utilisables dans les domaines de l'alimentaire, de la cosmétique, pharmaceutique, de la détergence, des peintures, du papier, de l'agrochimie, du travail ou de la déformation des métaux.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 02/02480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J2/04 B01J13/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 886 084 A (VASSILIADES ANTHONY E) 27 May 1975 (1975-05-27) column 5, line 24 -column 6, line 68; claim 1 column 12, line 11 - line 20	1-3, 11, 12, 16, 18, 19
X	EP 1 059 339 A (MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU KK) 13 December 2000 (2000-12-13) column 5, line 20 -column 7, line 37; claims 1, 10, 13	1-3, 14, 18, 19
A	FR 2 785 198 A (RHODIA CHIMIE) 5 May 2000 (2000-05-05) claims 1-24	1-19
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2002

Date of mailing of the international search report

06/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cubas Alcaraz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02480

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 002 569 A (BEIERSDORF AG) 24 May 2000 (2000-05-24) the whole document -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/02480

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3886084	A	27-05-1975	US 4273672 A JP 52008271 B	16-06-1981 08-03-1977
EP 1059339	A	13-12-2000	EP 1059339 A1 US 6235394 B1 WO 9943758 A1	13-12-2000 22-05-2001 02-09-1999
FR 2785198	A	05-05-2000	FR 2785198 A1 AU 6349099 A BR 9914971 A CN 1328585 T EP 1141097 A1 WO 0026280 A1 JP 2002528617 T NO 20012117 A PL 348120 A1	05-05-2000 22-05-2000 24-07-2001 26-12-2001 10-10-2001 11-05-2000 03-09-2002 02-07-2001 06-05-2002
EP 1002569	A	24-05-2000	DE 19855153 A1 EP 1002569 A2 JP 2000154114 A US 2002146438 A1	25-05-2000 24-05-2000 06-06-2000 10-10-2002

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01J2/04 B01J13/04		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 886 084 A (VASSILIADES ANTHONY E) 27 mai 1975 (1975-05-27) colonne 5, ligne 24 - colonne 6, ligne 68; revendication 1 colonne 12, ligne 11 - ligne 20 ---	1-3, 11, 12, 16, 18, 19
X	EP 1 059 339 A (MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU KK) 13 décembre 2000 (2000-12-13) colonne 5, ligne 20 - colonne 7, ligne 37; revendications 1, 10, 13 ---	1-3, 14, 18, 19
A	FR 2 785 198 A (RHODIA CHIMIE) 5 mai 2000 (2000-05-05) revendications 1-24 --- -/--	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
28 novembre 2002		06/12/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Cubas Alcaraz, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 02/02480

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 002 569 A (BEIERSDORF AG) 24 mai 2000 (2000-05-24) le document en entier -----	1-19

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3886084	A	27-05-1975	US 4273672 A	16-06-1981
			JP 52008271 B	08-03-1977
EP 1059339	A	13-12-2000	EP 1059339 A1	13-12-2000
			US 6235394 B1	22-05-2001
			WO 9943758 A1	02-09-1999
FR 2785198	A	05-05-2000	FR 2785198 A1	05-05-2000
			AU 6349099 A	22-05-2000
			BR 9914971 A	24-07-2001
			CN 1328585 T	26-12-2001
			EP 1141097 A1	10-10-2001
			WO 0026280 A1	11-05-2000
			JP 2002528617 T	03-09-2002
			NO 20012117 A	02-07-2001
			PL 348120 A1	06-05-2002
EP 1002569	A	24-05-2000	DE 19855153 A1	25-05-2000
			EP 1002569 A2	24-05-2000
			JP 2000154114 A	06-06-2000
			US 2002146438 A1	10-10-2002